

PAT-NO: JP403270980A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03270980 A

TITLE: LAMINATE AND METHOD FOR LASER MARKING

PUBN-DATE: December 3, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIRABAYASHI, SATOSHI

KIDOKORO, NAOTO

KIYONARI, TOSHIYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON INK & CHEM INC

N/A

APPL-NO: JP02071218

APPL-DATE: March 20, 1990

INT-CL (IPC): B41M005/26

US-CL-CURRENT: 219/121.6

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance durability and to make the rewriting of a mark difficult by providing a layer permitting transparent or translucent laser beam to transmit on a layer discolored by the irradiation with laser beam.

CONSTITUTION: A laminate for laser marking wherein a layer permitting transparent or translucent laser beam to transmit is provided on a layer

discolored by the irradiation with laser beam is irradiated with laser beam to perform marking. Since only the laser beam discoloring layer is marked when the laminate for laser marking is irradiated with laser beam through the laser beam transmitting layer, the laser beam transmitting layer acts as a protective layer and durability is markedly enhanced. Further, since marking is applied by laser beam through the laser beam transmitting layer as the protective layer, the rewriting processing such as erasure or correction of a mark is difficult and the forgery of individual data becomes difficult. Further, this laminate can correspond to small quantity and multikind high speed printing.

COPYRIGHT: (C)1991 JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-270980

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月3日

B 41 M 5/26

8305-2H B 41 M 5/26

V

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 レーザーマーキング用積層体及びレーザーマーキング方法

⑯ 特 願 平2-71218

⑰ 出 願 平2(1990)3月20日

⑱ 発 明 者 平 林 諭 埼玉県大宮市桜木町4-754

⑱ 発 明 者 城 所 直 人 埼玉県上尾市大字小敷谷845-1 西上尾第一団地3-16-408

⑱ 発 明 者 清 成 俊 之 埼玉県浦和市曲本2-1-8 サンハイツ浦和202号

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

レーザーマーキング用積層体及びレーザーマーキング方法

## 2. 特許請求の範囲

1. レーザー光の照射で変色する層の上に、透明または半透明なレーザー光を透過させる層を有することを特徴とするレーザーマーキング用積層体。

2. レーザー光の照射で変色する層の上に、透明または半透明なレーザー光を透過させる層を有するレーザーマーキング用積層体にレーザー光を照射してマーキングを行なうことを特徴とするレーザーマーキング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明はカード、ラベル、銘板等に文字、マーク、バーコード等を表示してなるマーキング部分の耐久性、偽造防止効果を有するレーザーマーキング用積層体及びレーザーマーキング方法に関する。

る。

## 【従来の技術】

最近、プリペイドカード、クレジットカード等のカード類の一般化により偽造の問題が生じ、その防止策として精密な印刷、隠しマーク等の特殊なマーキング方法が行なわれている。また、ショップオートメーション、ファクトリーオートメーションの発達でラベルあるいは銘板等が多く用いられており、これらへのマーキングはタック紙への印刷、感熱印字等の方法で行われている。

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、カードにおいては識別情報、個人情報等のカード情報が容易に書換え可能であり、精密な印刷、隠しマーク等の特殊なマーキング方法ではカード種類ごとの区別であり個別あるいは個人情報でないため、十分な偽造防止策とはなっていない。また、ラベル、銘板ではマーキング部分の耐久性(耐摩耗性、耐溶剤性、耐汚染性、耐候性等)や少量多種の印字に対する速度面での対応が充分でない。従って、耐久性が優れ、また偽造

が困難なマーキング方法が求められていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記マーキング部分の耐久性、偽造防止に関する欠点を解消すべく鋭意検討を行った結果、印刷に変え、非接触、高速且つ微細なマーキングができるレーザー光を応用し、レーザー光の照射で変色する層（レーザー光変色層）の上に、透明または半透明なレーザー光を透過させる層（レーザー光透過層）を有するレーザーマーキング用積層体は、レーザー光透過層を通してレーザー光を照射した時、レーザー光変色層のみマーキングされるため、（１）レーザー光透過層が保護層として働き、耐久性が格段に優れる、（２）保護層としてのレーザー光透過層の上からレーザー光でマーキングされるため、マークは消去、修正等の交換え加工が難しく、個別情報の偽造が困難である、（３）少量多種の高速印字に対応できるという特長を有し、カード、ラベル、銘板等に好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

場合の材料としてはポリオレフィン系樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、弗素系樹脂等の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂、あるいは水ガラス、珪素化合物、燐系化合物等を用いた無機系樹脂等が挙げられ、これらの１種あるいは２種以上を混合した物を用いることができる。

これらは積層体を形成するために適した方法で使用する。例えば、常温乾燥、湿気硬化、熱硬化、紫外線硬化、電子線硬化等の塗料あるいはコーティング剤の塗布による積層方法、押出成形あるいはインフレーション成形等によりフィルム化した後、接着または粘着剤あるいはヒートシールで積層する方法、直接多層押出成形あるいは多層射出成形等の方法で積層体を作成する方法等、通常の方法が挙げられる。

すなわち、本発明は、

レーザー光の照射で変色する層の上に、透明または半透明なレーザー光を透過させる層を有することを特徴とするレーザーマーキング用積層体、

及び

レーザー光の照射で変色する層の上に、透明または半透明なレーザー光を透過させる層を有するレーザーマーキング用積層体にレーザー光を照射してマーキングを行なうことを特徴とするレーザーマーキング方法

を提供するものである。

本発明でレーザー光透過層に用いる材料としては、使用するレーザー光を透過するものであればよく、例えばレーザーとして炭酸ガスレーザーを用いる場合の材料としてはポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合系樹脂、ポリエステル系樹脂、テルペン系樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられ、イットリウム・アルミニウムガラスレーザー（ＹＡＧレーザー）を用いる

レーザー光透過層は着色されていてもかまわないが、レーザー光変色層のマーク表示が見えるように、透明あるいは半透明でなければならない。従って、レーザー光透過性、透明性、価格、フィルム物性等から炭酸ガスレーザーを用いる場合にはポリオレフィン系樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合系樹脂、紫外線硬化型アクリル系樹脂あるいは電子線硬化型アクリル系樹脂、ＹＡＧレーザーを用いる場合にはポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂あるいは塩化ビニル系樹脂が好ましい。

尚、レーザー光透過層中にはレーザー光変色層のマーク表示を保護する目的、あるいは加工性を向上させる目的で必要に応じて添加剤等を透明性及びレーザー光透過性を著しく低下させない範囲で加えることができる。添加剤としては、例えば充填剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の通常有機材料に用いられる材料がいずれも挙げられる。レーザー光透過層の厚さはマーク表示の視

認性を著しく低下させず、また、レーザー光のエネルギーを著しく低下させない範囲で特に限定はないが、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 未満ではレーザー光変色層をレーザー光でマーキングした時、その発生した熱でレーザー光透過層が除去され保護層としての効果を発揮しない。また、レーザー光透過層は必要によっては1層だけでなく2層以上にすることもできる。

本発明でレーザー光変色層に用いるレーザー光の照射で変色する物としては、例えば、白色への変化では水酸化アルミニウム、クレイ、無機磷酸化合物、無機燐酸化合物、無機珪酸化合物、群青、チタン酸カリウム、チタンブラック等を含む樹脂組成物、あるいはセルロース系樹脂等が挙げられ、また有色への変化では黄色酸化鉄、無機鉛化合物、示温顔料等を含む樹脂組成物、あるいは感熱紙等が挙げられる。鮮明なコントラストのマーク表示が得られる点で白色への変色あるいは黒色への変色がよく、中でも白色では無機の磷酸化合物、無機燐酸化合物、無機珪酸化合物を含有する樹脂組

成物あるいはセルロース系樹脂、黒色では無機鉛化合物、あるいは示温顔料を含有する樹脂組成物あるいは感熱紙をレーザー光変色層とするものがコントラストの点で特に好ましく、これをレーザー光透過層と組合せて用いたとき印字が鮮明でかつ耐久性に優れ、偽造が困難なレーザーマーキング用積層体が得られる。

上記レーザー光変色層に用いる樹脂としては、特に限定はなく、公知の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、常温乾燥性樹脂、湿気硬化性樹脂等がいずれも使用可能であり、その用途、要求品質、多層のレーザーマーキング用積層体の作成方法等を考慮して適宜選択して用いる。無論、前記レーザー光透過層で用いる樹脂を用いてもよい。

本発明のレーザーマーキング用積層体はレーザー光透過層とレーザー光変色層から成っていればよく、さらに機能を付加するため多層にしてもよい。加える機能としては例えば、強度保持層（耐屈曲性等）、磁気層等による書換え可能な情報層、

装飾層、接着層等が挙げられる。この場合は上層よりレーザー透過層、レーザー変色層の順序であればよい。

#### 〔実施例〕

以下に実施例及び比較例を示して本発明を更に詳細に説明する。尚、例中の％は全て重量基準である。

#### 実施例 1

##### 第1層（レーザー光透過層）

ポリプロピレン樹脂シート（厚さ： $100\mu\text{m}$ ）

##### 第2層（レーザー光変色層）

群青5％含有ポリプロピレン樹脂シート

（厚さ：約 $5\text{mm}$ 、色：青）

上記2種のシートを加熱プレスでラミネートし、2層のレーザーマーキング用積層体を作成した。次いで、この積層体の第1層側より $8\text{Joule}/\text{cm}^2$ のTEA型炭酸ガスレーザー光を1パルス照射した。積層体表面にはレーザー照射による痕はなく、レーザー光変色層にのみに鮮明な白色のマーキングが得られた。このマーク表示の耐汚染性を確認

するため、ワセリンにカーボンブラックを1％混ぜたものをマーク表示の上に塗りつけ、次いで布で拭き取ったが、目視でマーク表示の鮮明度は低下しなかった。

#### 比較例 1

実施例1でレーザー光変色層として用いた群青5％含有ポリプロピレン樹脂シートの上に実施例1と同様に炭酸ガスレーザー光を照射し、鮮明な白色のマーキングを得た。実施例1と同様にして耐汚染性を確認したところ、マーク表示部分の汚れが付着し、鮮明度が著しく低下した。

#### 実施例 2

##### 第1層（レーザー光透過層）

紫外線吸収剤含有ポリエチレン樹脂シート

（厚さ： $80\mu\text{m}$ ）

##### 第2層（レーザー光変色層）

二塩基性亜硫酸鉛20％含有ポリプロピレン樹脂シート（厚さ： $1\text{mm}$ 、色：白）

上記2種のシートを加熱プレスでラミネートし、2層のレーザーマーキング用積層体を作成した。

次いで、この積層体の第1層側より  $6 \text{ Joule/cm}^2$  のTEA型炭酸ガスレーザー光を1パルス照射した。積層体表面にはレーザー照射による痕はなく、レーザー光変色層にのみ鮮明な黒色のマーキングが得られた。このマーク表示の耐候性を確認するため、積層体を紫外線ロングライフフェードメーターでカーボンアーク光に100時間暴露したが、殆どマーク表示の鮮明度は低下していなかった。

#### 比較例 2

実施例2でレーザー光変色層として用いた二塩基性亜硫酸鉛20%含有ポリプロピレン樹脂シートの上に実施例2と同様に炭酸ガスレーザー光を照射し、鮮明な黒色のマーキングを得た。次いで、実施例2と同様に耐候性を確認するためカーボンアーク光に100時間暴露したところ、マーク表示が黒色から淡茶色に褪色し、鮮明性が低下した。

#### 実施例 3

##### 第1層（レーザー光透過層）

ポリエチレンテレフタレート樹脂シート

（厚さ：50  $\mu\text{m}$ ）

耐溶剤性を確認するため、キシレンをしみこませた布でマーキング部分の上を擦ったがマーク表示に変化はなかった。

#### 比較例 3

第1層及び第2層を省略した以外は実施例3と同様にして積層体を作成し、更に同様にしてYAGレーザーを照射し、鮮明な黒色のマーキングを得た。次いで耐溶剤性を確認するため、キシレンをしみこませた布でマーキング部分の上を擦ったところ、レーザー変色層が除去されマーク表示が消失した。

#### 実施例 4

第1層のレーザー光透過層としてポリエチレンテレフタレート樹脂シートの代わりにポリエチレン系樹脂シート（厚さ：100  $\mu\text{m}$ ）を使用した以外は実施例3と同様にして、レーザーマーキング用積層体を作成し、次いで実施例3と同様に耐溶剤性のテストを行なったがマーク表示に変化はなかった。

#### 実施例 5

##### 第2層（レーザー光透過層）

アクリル系粘着剤（厚さ：10  $\mu\text{m}$ ）

##### 第3層（レーザー光変色層）

示温顔料（蔞酸コバルト）30%含有常温乾燥型アクリル系樹脂

（厚さ：25  $\mu\text{m}$ 、色：淡ピンク）

##### 第4層（強度保持層）

ポリメチルメタアクリレート樹脂シート

（厚さ：1 mm）

第4層のポリメチルメタアクリレート樹脂シートの上に第3層のアクリル系樹脂を塗布し、高圧水銀灯で  $600 \text{ mJoule/cm}^2$  の紫外光を照射して硬化させた後、第2層のアクリル系粘着剤を塗布した第1層のポリエチレンテレフタレート系樹脂シートを張り付け、レーザーマーキング用積層体を作成した。

次いで、この積層体の第1層側より20WのYAGレーザー光を5  $\text{m/min}$  の速度で走査した。積層体表面にはレーザー照射による痕はなく、第3層にのみ鮮明な黒色のマーキングが得られた。

##### 第1層（レーザー光透過層、耐擦傷性付与）

紫外線硬化型高硬度アクリル系塗料

（厚さ：3  $\mu\text{m}$ ）

##### 第2層（レーザー光透過層）

塩化ビニル樹脂シート（厚さ：50  $\mu\text{m}$ ）

##### 第3層（レーザー光変色層）

示温顔料（蔞酸コバルト）含有30%塩化ビニル樹脂シート

（厚さ：50  $\mu\text{m}$ 、色：淡ピンク）

##### 第4層（粘着剤層）

シリコン系粘着剤

第2層の塩化ビニル樹脂シートと第3層の示温顔料含有30%塩化ビニル樹脂シートを加熱ロールでラミネートし、第2層の上に第1層の紫外線硬化型高硬度アクリル系樹脂をロールコートで塗布した後、高圧水銀灯で約  $600 \text{ mJoule/cm}^2$  の紫外光を照射して硬化させ、さらに第4層としてシリコン系粘着剤を塗布し、レーザーマーキング用積層体を作成した。

次いで、この積層体の第4層の粘着剤層側をア

クリル樹脂板に貼りつけた後、この積層体の第1層側より20WのYAGレーザー光を5m/minの速度で走査した。積層体表面にはレーザー照射による痕はなく、第3層にのみ鮮明な黒色のマーキングが得られた。耐溶剤性を確認するため、キシレンをしみこませた布でマーキング部分の上を擦ったがマーク表示に変化はなかった。

#### 実施例6

##### 第1層（レーザー光透過層）

電子線硬化型アクリル系塗料

（厚さ：3μm）

##### 第2層（レーザー光変色層）

感熱紙（色：白）

バーコーターで第1層に用いるアクリル系塗料を第2層の感熱紙の上に塗布し、2Mradの強度の電子線を照射して硬化させ、レーザーマーキング用積層体を作成した。次いで、この積層体の第1層側より0.7Joule/cm<sup>2</sup>のTEA型炭酸ガスレーザー光を1パルス照射した。積層体表面にはレーザー照射による痕はなく、レーザー光変色層

にのみ鮮明な黒色のマーキングが得られた。次いで、実施例3と同様に耐溶剤性のテストを行なったがマーク表示に変化はなかった。

#### 比較例4

実施例6で用いた感熱紙に、実施例6と同様にTEA炭酸ガスレーザーを照射し、鮮明な黒色のマーキングを得た。次いで、実施例3と同様に耐溶剤性を確認するため、キシレンをしみこませた布でマーキング部分の上を擦ったところ、擦った部分すべてが黒くなりマーク表示が消失した。

#### 【発明の効果】

レーザー光の照射で変色する層の上に、透明または半透明なレーザー光を透過させる層を設けた本発明のレーザーマーキング用積層体は、レーザー光を照射するだけで、（1）レーザー光透過層が保護層として働き、耐久性が格段に優れる、（2）保護層の上からレーザーでマーキングされるため、マークは消去、修正等の書換え加工が難しく、個別情報の偽造が困難である、（3）少量多種の高速印字に対応できるという特長を有する。

さらにレーザー光変色層がレーザー光照射で白色あるいは黒色に変色するようにしたとき、より視認性の高いマーク表示が得られる点で好ましい。

代理人 弁理士 高橋勝利